

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-351920

(43)Date of publication of application : 19.12.2000

(51)Int.Cl.

C09D 4/02

C03C 25/24

C09D175/00

G02B 6/44

(21)Application number : 11-165280

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 11.06.1999

(72)Inventor : UCHIDA TAKASHI
NISHIMURA MITSUHIRO
YAMAZAKI HISAYA**(54) RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL FIBER COATING****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition for optical fiber coating, capable of keeping liquid without crystallizing even under low temperature storage, having both of high Young's modulus and high elongation and capable of providing slightly yellowing cured material.

SOLUTION: An ultraviolet curing type composition for noncrystalline optical fiber coating comprising (A) an urethane (meth)acrylate oligomer using an alicyclic polyisocyanate as a polyisocyanate component, (B) an ethylenically unsaturated compound and (C) a photopolymerization initiator is prepared. Isophoronediiisocyanate, 1,3-bis(isocyanatemethyl) cyclohexane, etc., may be used as the alicyclic polyisocyanate in the component A. The resin composition may contain a reaction product of the alicyclic polyisocyanate with a (meth) acrylate having hydroxyl group in an amount of 30-70 wt.% in the component A.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2 0 0 0 - 3 5 1 9 2 0

(P 2 0 0 0 - 3 5 1 9 2 0 A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02	2H050
C 0 3 C 25/24		175/00	4G060
C 0 9 D 175/00		G 0 2 B 6/44	3 0 1 A 4J038
G 0 2 B 6/44	3 0 1	C 0 3 C 25/02	B

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 1 1 頁)

(21) 出願番号 特願平11-165280

(22) 出願日 平成11年6月11日 (1999. 6. 11)

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(72) 発明者 内田 隆

大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武

田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

(72) 発明者 西村 光弘

大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武

田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

(74) 代理人 100090686

弁理士 鍛田 充生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光ファイバ被覆用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 低温保存下でも結晶化せずに液状を保ち、かつ高ヤング率・高伸長を兼ね備え、難黄変性の硬化物を与える光ファイバ被覆用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリイソシアネート成分として脂環式ポリイソシアネートを用いたウレタン (メタ) アクリレートオリゴマー、(B) エチレン性不飽和化合物、および (C) 光重合開始剤を含む非結晶性光ファイバ被覆用紫外線硬化型組成物を調製する。(A) 成分中の脂環式ポリイソシアネートとしてはイソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン等であってよい。脂環式ポリイソシアネートとヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレートとの反応物を (A) 成分中に 30 ~ 70 重量%含んでいてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリイソシアネート成分として脂環式ポリイソシアネートを用いたウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、(B) エチレン性不飽和化合物、および(C) 光重合開始剤を含み、非結晶性であることを特徴とする光ファイバ被覆用樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分中の脂環式ポリイソシアネートが、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネートおよび1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンから選択された少なくとも1種である請求項1記載の光ファイバ被覆用樹脂組成物。

【請求項3】 脂環式ポリイソシアネートとヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとの反応物を(A)成分中に30~70重量%含む請求項1記載の光ファイバ被覆用樹脂組成物。

【請求項4】 ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含む光ファイバ被覆用樹脂組成物の結晶化を抑制する方法であって、前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーのポリイソシアネート成分として脂環式ポリイソシアネートを用い、光ファイバ被覆用樹脂組成物の結晶化を抑制する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低温保存下において結晶化せず、液状保持性が良好で、かつ高ヤング率・高伸長、難黄変性を兼ね備えた光ファイバ被覆用光硬化型樹脂組成物(特に紫外線硬化型樹脂組成物)に関する。

【0002】

【従来の技術】 光ファイバのセカンダリー材、テープ材、ドロップワイヤー用ハードコート材等に共通して要求される特性として、硬化物が高ヤング率・高伸長であること、耐熱性・耐加水分解性等の長期信頼性に優れていること、温度変化に伴う物性変化が小さいこと、硬化性が速く、生産性に優れること、常温で液状で作業性に優れること等が挙げられる。

【0003】 現在実用化されている光ファイバ被覆用紫外線硬化型樹脂としてポリエーテル系ウレタン(メタ)アクリレートが公知であるが、硬化物の物性を向上させるため、ポリオール成分にポリテトラメチレンエーテルグリコールを用い、イソシアネート成分にトリレンジイソシアネートを使用するのが一般的である。

【0004】 これらの樹脂組成物は、高ヤング率・高伸長、耐熱性・耐加水分解性等に対する性能は満足しているが、ポリオール成分もイソシアネート成分も結晶性が高く、冬場などの低温では固化してしまい、非常に作業性に劣っている。また、低温での結晶化を抑えるため、低分子量のウレタンアクリレートオリゴマーを用いたり、(メタ)アクリルモノマーを大量に使用した樹脂組

成物では、低温保存性は改良されるものの、硬化物の物性のバランスが悪くなる。

【0005】 さらに、低粘度で硬化速度が速く、靱性の高い光ファイバー用ハード材またはバンドリング材に適した液状硬化性組成物とするために、ポリオキシアルキレン構造を有するウレタン(メタ)アクリレートおよびトリシクロデカン構造を有するウレタン(メタ)アクリレートを用いることが、特開平2-75614号公報に開示されている。また、ポリイソシアネートとポリオールとをNCO基当量/OH基当量>3の割合で反応させ、ポリイソシアネートとヒドロキシル基を含有する(メタ)アクリレートとをNCO基当量/OH基当量=0.9~1.1の割合で反応させたポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含む光ファイバ被覆用樹脂組成物が、特開平11-11986号公報に開示されている。しかしながら、いずれの組成物においても未だ結晶性が高く、低温での結晶化を確実に抑えることはできない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、低温保存下でも結晶化を抑制し、液状を保持できる光ファイバ被覆用樹脂組成物を提供することにある。

【0007】 本発明の他の目的は、高ヤング率・高伸長を兼ね備え、難黄変性の硬化物を与える光ファイバ被覆用樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、光ファイバ被覆用紫外線硬化型樹脂として特定のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを用いることにより、低温保存下でも結晶化せずに液状を保つことができることを見出し、本発明を完成した。

【0009】 すなわち、本発明の光ファイバ被覆用樹脂組成物は、(A) ポリイソシアネート成分として脂環式ポリイソシアネートを用いたウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、(B) エチレン性不飽和化合物、および(C) 光重合開始剤を含み、非結晶性である。(A) 成分中の脂環式ポリイソシアネートとしては、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(水添キシリレンジイソシアネート)等が挙げられる。(A) 成分は、脂環式ポリイソシアネートとヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとの反応物を30~70重量%含んでいてもよい。

【0010】 また、本発明には、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含む光ファイバ被覆用樹脂組成物の結晶化を抑制する方法であって、前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーのポリイソシアネート成分として脂環式ポリイソシアネートを用い、光ファイバ被

覆用樹脂組成物の結晶化を抑制する方法も含まれる。

【0011】本発明においては、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーのポリイソシアネート成分に特定の脂環式ポリイソシアネートを用い、エチレン性不飽和化合物、光重合開始剤を必須成分として含有することにより、低温での液状を保持でき、安定性が向上し、結晶化を抑制できる。また、高ヤング率・高伸長の光ファイバ被覆用樹脂組成物が得られ、更には硬化皮膜が難黄変性または非黄変性である。

【0012】本発明の樹脂組成物は、従来の光ファイバ被覆用組成物とは異なり、非結晶性である。本発明において、「非結晶性」とは、具体的には、結晶化せず液状を保持すること（流動性を有すること）、特に低温（例えば、0～15℃）において液状の形態を保持し、流動性を有することを意味する。結晶化の有無は、樹脂組成物を温度10℃で30日間保存したとき、樹脂組成物が結晶化しているか否かで判断できる。本発明の樹脂組成物は、低温においても液状の形態を保持できるため、光ファイバ線を冬場や寒冷地においても効率よく製造できる。尚、本発明の樹脂組成物においては、用いるポリイソシアネートの種類、ポリオール分子量、エチレン性不飽和化合物の含有割合等を制御することによって、組成物の非結晶性を発現できる。

【0013】

【発明の実施の形態】〔（A）ウレタンアクリレートオリゴマー〕本発明の光ファイバ被覆用紫外線硬化型樹脂組成物における（A）成分は、ポリイソシアネート成分として脂環式ポリイソシアネートを用いたウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーであり、通常、脂環式ポリイソシアネートとポリオールとヒドロキシル基を含有する（メタ）アクリレートとを反応させて得られる。

【0014】（脂環式ポリイソシアネート）脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、ジイソシアネート〔1, 3-シクロペンテンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート）、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチル-2, 4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（水添キシリレンジイソシアネート）、1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等〕、ポリイソシアネート〔1, 3, 5-トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、2-（3-イソシアネートプロピル）-2, 5-ジ（イソシアネートメチル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、2-（3-イソシアネートプロピル）-2, 6-ジ（イソシアネートメチル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタ

ン、3-（3-イソシアネートプロピル）-2, 5-ジ（イソシアネートメチル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、5-（2-イソシアネートエチル）-2-イソシアネートメチル-3-（3-イソシアネートプロピル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、6-（2-イソシアネートエチル）-2-イソシアネートメチル-3-（3-イソシアネートプロピル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、5-（2-イソシアネートエチル）-2-イソシアネートメチル-2-（3-イソシアネートプロピル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、6-（2-イソシアネートエチル）-2-イソシアネートメチル-2-（3-イソシアネートプロピル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン等〕が挙げられる。これらの脂環式ポリイソシアネートは単独または2種以上組み合わせて使用できる。これらポリイソシアネートのうち、ジイソシアネート（特にイソシアネート基を非対称位置に有する非対称ジイソシアネート）、例えば、イソホロンジイソシアネートや1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンが好適に用いられる。

【0015】また、低温での結晶性や硬化皮膜に悪影響を及ぼさない程度に、これら脂環式ポリイソシアネート以外のポリイソシアネート化合物（トリレンジイソシアネートやキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートやトリメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート等）を併用することも可能である。他のポリイソシアネート化合物は、用いる脂環式ポリイソシアネートの種類などにより異なるが、ポリイソシアネート成分全体に対して0～30重量%、好ましくは0～20重量%程度の割合で用いることができる。

【0016】（ポリオール）ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等のポリオールが挙げられ、これらのうちポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールが好ましく、特にジオール類が好ましい。

【0017】ポリエーテルポリオールとしては、例えば、アルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、オクタセン化合物等のC₂₋₅のアルキレンオキシド）の単独重合体または共重合体、C₁₄₋₄₀のポリオール（例えば1,2-ヒドロキシステアリルアルコール、水添ダイマージオール等）を開始剤とした上記アルキレンオキシド単独重合体または共重合体、ビスフェノールAまたは水添ビスフェノールAの上記アルキレンオキシド付加体等が挙げられる。これらのポリエーテルポリオールは単独または2種以上組み合わせて使用できる。好ましいポリエーテルポリオールには、C₂₋₄アルキレンオキシド、特にC₃₋₄アルキレンオキシド（プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン）の単独重合体または共重合体（ポリオキシブ

【0021】ポリカーボネートジオールの市販品としては、例えば、「デスモフェン2020E」（住友バイエルウレタン（株）製）、「DN-980」、「DN-982」および「DN-983」（日本ポリウレタン（株）製）等が挙げられる。

【0026】(ヒドロキシル基を含有する(メタ)アクリレートモノマー) ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートモノマーとしては、例えば、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート [例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アク

50

リレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシ-C₂₋₁₀アルキル(メタ)アクリレートなど]、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリロイルフォスフェート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1, 4-シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられ、さらにグリシジル基またはエポキシ基含有化合物(例えば、アルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等)と(メタ)アクリル酸との付加反応により生成する化合物も挙げられる。これらのヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートは単独でまたは2種以上組合わせて使用できる。

【0027】好ましいヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートは、ヒドロキシC₂₋₄アルキル(メタ)アクリレート、特に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等である。

【0028】(A)成分は、脂環式ポリイソシアネートとヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとの反応物を30~70重量%程度、好ましくは30~60重量%程度含有してもよい。(A)成分に脂環式ポリイソシアネートとヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとの反応物を含有させることにより、樹脂組成物の結晶化を防止することができる。さらに、(A)成分は、脂環式ポリイソシアネートとヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとの反応物の含有量は、前記ポリイソシアネート、ポリオールおよびヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとの反応により調製してもよく、予め調製したポリイソシアネートとヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとの反応物を添加することにより調製してもよい。なお、ポリイソシアネートとヒドロキシル(メタ)アクリレートとの反応物とは、各イソシアネート基1モルに対してヒドロキシル含有(メタ)アクリレートが平均0.7~1モル、好ましくは平均0.8~1モル反応した反応生成物を意味する。

【0029】ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー中のポリオール成分の含有量は、通常、5~60重量%、好ましくは10~50重量%、さらに好ましくは20~40重量%程度である。

【0030】(A)成分のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは前記成分を反応させることにより調製することができ、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを構成する各成分の割合は、例えば、ポリイソシアネートのイソシアネート基(NCO基)1モルに対して、

ポリオール成分のヒドロキシル基(OH基)0.1~0.8モル、好ましくは0.2~0.7モル、特に0.2~0.5モル程度、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート0.2~0.9モル、好ましくは0.3~0.8モル、特に0.5~0.8モル程度である。

【0031】また、前記成分の反応方法は特に制限されず、各成分を一括混合して反応させてもよく、ポリイソシアネートと、ポリオール成分およびヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートのうちいずれか一方の成分とを反応させた後、他方の成分をさらに反応させてもよい。

【0032】反応に際しては、ウレタン化触媒を用いてもよい。ウレタン化触媒としては、アミン系触媒、錫系触媒、鉛系触媒等を使用できる。

【0033】アミン系触媒としては、例えば、トリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、N,N-ジメチル-p-トリエチルイジン、β-(ジメチルアミノ)プロピオニトリル、N-メチルピロリドン、N,N-ジシクロヘキシルメチルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、トリエチレンジアミン、N,N,N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパン-1,3-ジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサ-1,6-ジアミン、ビス(N,N-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、エチレンジアミンビス(3-ジメチルアミノプロピル)エーテル、N'-シクロヘキシル-N,N-ジメチルホルムアミジン、N,N'-ジメチルビペラジン、トリメチルビペラジン、1,2-ビペラジノエタン、ビス(アミノプロピル)ビペラジン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ビペラジン、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)モルホリン、ビス(モルホリノエチル)エーテル、ビス(2,6-ジメチルモルホリノエチル)エーテル、1,2-ジメチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、1,4-ジアミジン、ジアザビシクロ-[2.2.2]-オクタン(DABCO)、1,4-ジアザビシクロ-[3.3.0]-オクト-4-エン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-ノナ-5-エン(DBN)、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-ウンデセ-7-エン(DBU)およびこのフェノール塩、オクチル酸塩等、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、N-シクロヘキシル-N',N'',N'''-テトラメチルグアニジン、N-メチル-N'-(2-ジメチルアミノエチル)ビペラジン、1,5,7-トリアザビシクロ-[4.4.0]デセ-5-エン、1,

10

20

30

40

50

1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン、1, 3, 5-トリス (N, N-ジメチルプロピル) ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

【0034】錫系触媒としては、例えば、スタナスオクトエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫メルカプタイド、ジブチル錫チオカルボキシレート、ジブチル錫ジマレエート、ジオクチル錫メルカプタイド、ジオクチル錫チオカルボキシレート等が挙げられる。

【0035】鉛系触媒としては、2-エチルヘキサン酸鉛などが例示できる。

【0036】これらの触媒のうち、錫系触媒、アミン系触媒（特に窒素原子を2個以上有する三級アミン触媒）が好ましい。

【0037】ウレタン化触媒の添加量は、ウレタンオリゴマーに対して0.001~0.5重量%、好ましくは0.002~0.2重量%程度である。

【0038】[(B) エチレン性不飽和化合物] エチレン性不飽和化合物としては、反応希釈剤として機能し、室温(15~30℃程度)で液体または固体の重合性化合物が使用できる。エチレン性不飽和化合物には、単官能性化合物、二官能性化合物および多官能性化合物が含まれる。

【0039】単官能性化合物(単官能重合性希釈剤)には、例えば、複素環式エチレン性不飽和化合物[例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、N-ビニルカプロラクタム等のN-ビニル複素環化合物、モルホリン(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等の複素環式(メタ)アクリレート等]、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート[例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等]、N, N'-ジメチルアクリルアミド、アルコキシ(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレート[例えば、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等]、アルキルフェノキシエチル(メタ)アクリレート[例えば、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレートなど]、フェノキシ(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレート[例えば、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等]、クミルフェノール(ポリ)アルキレン(メタ)アクリレート、アルキル(メタ)アクリレート[例えば、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等]、シクロアルキル(メタ)アクリレート[例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなど]、アラルキル(メ

タ)アクリレート[例えば、ベンジル(メタ)アクリレートなど]、架橋脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリレート[例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシアルキル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート等]、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート[例えば、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、3-アクリロイルオキシグリセリン(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロパン、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなど]、ポリエーカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]アシッドフォスフェート、ハロゲン含有(メタ)アクリレート[例えば、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等]等が含まれる。

【0040】二官能性化合物(2官能重合性希釈剤)には、例えば、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネートのジ(メタ)アクリレート、(ポリオキシ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート[例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート等]、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオ

キシド、ブチレンオキシド等)付加物のジ(メタ)アクリレート[例えば、2, 2-ビス(2-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリレートなど]、架橋脂環式炭化水素基を有するジ(メタ)アクリレート[例えば、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエンジ(メタ)アクリレート等]、2官能エポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸付加物[例えば、2, 2-ビス(グリシジルオキシフェニル)プロパンの(メタ)アクリル酸付加物など]等が含まれる。

【0041】多官能性化合物(多官能重合性希釈剤)としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロイルオキシ)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシプロピル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート、トリアリルトリメリット酸、トリアリルイソシアヌレート等が例示できる。

【0042】これらエチレン性不飽和化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用できる。エチレン性不飽和化合物は、光ファイバの二次被覆材やテープ材、ドロップワイヤ等に用いる場合、エチレン性不飽和化合物として、N-ビニル-窒素含有複素環化合物[例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアミド等]、架橋脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリレート[例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート等]等の単官能性化合物を用いる場合が多く、硬質の皮膜を形成する場合には、必要に応じて単官能性化合物とともに、二官能性化合物[例えば、(ポリオキシ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレートやビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート等]などを併用する場合が多い。

【0043】エチレン性不飽和化合物の使用量は、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーやエチレン性不飽和化合物の種類、樹脂組成物の所望する粘度等に応じて、例えば、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)100重量部に対して、10~200重量部、好ましくは20~150重量部、さらに好ましくは30~100重量部程度の範囲から選択できる。エチレン性不飽和化合物の使用量が多いほど、低温での液状を維持でき、安定性が向上する。

【0044】[(C)光重合開始剤]光重合開始剤としては、アシルホスフィンオキシド系、アセトフェノン系

またはプロピオフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系等の光重合開始剤が挙げられる。

【0045】アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤としては、例えば、2, 4, 6-トリC₁₋₂アルキルベンゾイルジアリールホスフィンオキシド[2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(例えば、BASF社製、「ルシリンTPO」)など];ビス(2, 4, 6-トリC₁₋₂アルキルベンゾイル)アリールホスフィンオキシド[ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド(例えば、チバ スペシャリティ ケミカルズ社製、「イルガキュア819」)など];2, 4, 6-トリC₁₋₂アルキルベンゾイルアリールアルコキシホスフィンオキシド[2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキシドなど];ビス(2, 6-ジC₁₋₂アルコキシベンゾイル)-分枝鎖状C₆₋₁₂アルキルホスフィンオキシド[ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド(BAPO)など];ビス(2, 4, 6-トリC₁₋₂アルキルベンゾイル)C₁₋₆アルキルホスフィンオキシド[ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)メチルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)エチルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)n-ブチルホスフィンオキシド等]等が挙げられる。

【0046】アセトフェノン系またはプロピオフェノン光重合開始剤としては、例えば、アルキルフェニルケトンまたはその誘導体[例えば、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、アセトフェノンジエチルケタール、ジエトキシアセトフェノン等のアセトフェノンまたはその誘導体、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(例えば、チバ スペシャリティ ケミカルズ社製、「ダロキュア-1173」)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン(例えば、チバ スペシャリティ ケミカルズ社製、「イルガキュア-369」)、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン(例えば、チバ スペシャリティ ケミカルズ社製、「イルガキュア-907」)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノンのオリゴマー(例えば、ランベルチエスピーエ社製、「エサキュア-KIP」)等のプロピオフェノンまたはその誘導体等]、ベンジルまたはその誘導体[例えば、ベンジル、ベンジルジメチルケタール(例えば、チバ スペシャリティ ケミカルズ社製、「イルガキュア-651」、BASF社製、「ルシリンBDK」等)]等が挙げられる。

【0047】ベンゾイン系光重合開始剤としては、例え

10

20

30

40

50

ば、ベンゾイン、ベンゾインC₁₋₆アルキルエーテル
[ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等]等が挙げられる。

【0048】ベンゾフェノン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノンまたはその誘導体[ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸C₁₋₆アルキル(例えば、*o*-ベンゾイル安息香酸メチルなど)、4-フェニルベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド、ビス(4-ジアルキルアミノフェニル)ケトン等]などが挙げられる。

【0049】チオキサントン系光重合開始剤、例えば、2-または4-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン等が挙げられる。

【0050】さらに、他の光重合開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(例えば、チバ スペシャルティ ケミカルズ社製、「イルガキュア-184」)、メチルフェニルグリオキシエステル(AKZO NOBEL Coating K. K. 製、「バイキュア-55」)、3, 6-ビス(2-モルホリノイソブチル)-9-ブチルカルバゾール(旭電化(株)製、「A-Cure 3」)、チタノセン化合物、キサントン、フルオレン等も例示できる。

【0051】これらの光重合開始剤は単独でまたは2種以上組合わせて使用できる。2種以上組み合わせた光重合開始剤系としては、例えば、商品名「イルガキュア-1700」[ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド/2-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパン-1-オン=25/75(重量%)]、商品名「イルガキュア-1800」[ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド/1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン=25/75(重量%)]、商品名「イルガキュア-1850」[ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド/1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン=50/50(重量%)](いずれもチバ スペシャルティ ケミカルズ(株)製)等として市販されている。

【0052】光重合開始剤の使用量は、(A)ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーおよび(B)エチレン性不飽和化合物の総量100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部(例えば、1~5重量部)程度の範囲から選択する場合が多い。

【0053】本発明の樹脂組成物は低温での安定性が高

く、(A)ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー100重量部に対して、(B)エチレン性不飽和化合物30~100重量部を含み、かつ(A)ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーおよび(B)エチレン性不飽和化合物の総量100重量部に対して、(C)光重合開始剤を1~5重量部の割合で含む組成物を、10℃で30日間保存したとき、結晶化することがない。

【0054】[添加剤]本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、光重合開始剤による光重合反応を促進するため、種々の光重合促進剤、例えば、第3級アミン類(トリメチルアミン、トリエタノールアミン等)、ジアルキルアミノ安息香酸またはその誘導体(例えば、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エステル等)、ホスフィン系光重合促進剤(トリフェニルホスフィンなどのアリールホスフィン、トリアルキルホスフィン等のホスフィン系化合物)等を添加しても良い。これらの重合促進剤は単独でまたは2種以上組合わせて使用でき、重合促進剤の添加量は、例えば、(A)ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーおよび(B)エチレン性不飽和化合物の総量100重量部に対して0.01~10重量部程度の範囲から選択できる。

【0055】本発明の樹脂組成物には必要に応じて水素ガスの発生量を低減する安定剤を少量添加してもよい。その安定剤としては、例えばヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等が使用できる。

【0056】ヒンダードフェノール系安定剤としては、*t*-ブチル基が置換したヒドロキシフェニル基を有する化合物、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス[(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサジオール-ビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス[(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリン)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 2'-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチル)フェノール、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチル)フェノール、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエ

ステル等が挙げられる。

【0057】ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、例えば、ビスー(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル-4-セバケート)、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル重縮合物等が挙げられる。

【0058】硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル-3, 3'-ジチオプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-ジチオプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-ジチオプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル-3, 3'-ジチオプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾール等が挙げられる。

【0059】これら酸化防止剤の添加量は、通常、樹脂組成物全体に対して2.0重量%以下(0~2重量%)であり、水素ガス発生量、硬化速度の兼ね合いから、0.1~1.0重量%程度であるのが好ましい。

【0060】本発明の樹脂組成物には、必要に応じて前記成分の他に、例えば前記以外の酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、可塑剤、有機溶媒、シランカップリング剤、界面活性剤、着色顔料、有機または無機微粒子等の種々の添加剤を添加してもよい。

【0061】本発明の光ファイバ被覆用樹脂組成物は、光ファイバ用プライマリー材、セカンダリー材、テープ化材、ドロップワイヤー用ハードコート材等として使用され、常法に従って適用することができる。また、その硬化は光照射、特に、例えば高圧水銀灯などの紫外線照射ランプを用いて紫外線を照射することによって行うことができる。また、ハード材として有用な硬化物を得ることもでき、このハード材は高ヤング率・高伸長を兼ね備え、25℃ヤング率40~120kgf/mm²で30%以上の伸びを有し、ヤング率の温度依存性が小さく光ファイバの保護性に優れている。また、本発明の樹脂組成物から得られた硬化物は、難黄変性で信頼性の高い光ファイバを得るのに好適である。

【0062】

【発明の効果】本発明の光ファイバ被覆用樹脂組成物は、低温保存下においても結晶化せず、液状保持性が良好である。また、高ヤング率・高伸長を兼ね備え、難黄変性の硬化物を与える。

【0063】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0064】[合成例1] 数平均分子量1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール384.7g、イソホロンジイソシアネート341.7gの混合液を窒素雰囲気下、80℃で4時間反応させたのち、反応容器内を

乾燥空気で置換し、2-ヒドロキシエチルアクリレート273.4g、重合禁止剤2, 6-ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン0.3gを加え、70℃で3時間反応させた。次いで、反応触媒1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン0.1gを仕込み、さらに3時間反応させ、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基に起因する吸収がないことを確認し、オリゴマーAを得た。尚、オリゴマーA中における脂環式ポリイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応物の割合をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(Waters社製)で測定したところ(以下、同様)、35重量%であった。

【0065】[合成例2] 数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール300.6g、数平均分子量2000のポリオキシプロピレンエーテルグリコール300.6g、イソホロンジイソシアネート400.8gの混合液を窒素雰囲気下、80℃で4時間反応させたのち、反応容器内を乾燥空気で置換し、2-ヒドロキシエチルアクリレート356.0g、重合禁止剤2, 6-ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン0.3gを加え、70℃で3時間反応させた。次いで、反応触媒1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン0.1gを仕込み、さらに3時間反応させ、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基に起因する吸収がないことを確認し、オリゴマーBを得た。尚、オリゴマーB中における脂環式ポリイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応物の割合は、40重量%であった。

【0066】[合成例3] 数平均分子量3000のポリテトラメチレンエーテルグリコール94.5g、数平均分子量3000のポリオキシプロピレンエーテルグリコール220.5g、ヘキサメチレンジイソシアネート8.8gの混合液に、反応触媒である1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン0.1gを加え、窒素雰囲気下、80℃の温度で4時間反応させ、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基に起因する吸収がないことを確認した。次いでこのウレタンポリオールにイソホロンジイソシアネート268.3gを窒素雰囲気下80℃で6時間反応させたのち、反応容器内を乾燥空気で置換し、2-ヒドロキシエチルアクリレート273.3g、重合禁止剤2, 6-ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン0.26gを加え、70℃で3時間反応させた。次いで、反応触媒1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン0.1gを仕込み、さらに3時間反応させ、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基に起因する吸収がないことを確認し、オリゴマーCを得た。尚、オリゴマーC中における脂環式ポリイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応物の割合は、58重量%であった。

【0067】[合成例4] 数平均分子量1000のポリ

テトラメチレンエーテルグリコール400g、2, 4-トリレンジイソシアネート243.9gの混合液を窒素雰囲気下、80℃で4時間反応させた後、反応容器内を乾燥空気で置換し、2-ヒドロキシエチルアクリレート234.3g、重合禁止剤2, 6-ジ-*tert*-ブチルヒドロキシトルエン0.26gを加え、70℃で3時間反応させた。次いで、反応触媒1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン0.1gを仕込み、さらに3時間反応させ、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基に起因する吸収がないことを確認し、オリゴマーDを得た。

【0068】[合成例5] 数平均分子量1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール406.4g、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート355.6gの混合液を窒素雰囲気下、80℃で4時間反応させたのち、反応容器内を乾燥空気で置換し、2-ヒドロキシエチルアクリレート238.1g、重合禁止剤2, 6-ジ-*tert*-ブチルヒドロキシトルエン0.3gを加え、70℃で3時間反応させた。次いで、反応触媒1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン0.1gを仕込み、さらに3時間反応させ、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基に起因する吸収がないことを確認し、オリゴマーEを得た。

【0069】[合成例6] 数平均分子量3000のポリテトラメチレンエーテルグリコール110.3g、数平均分子量3000のポリオキシプロピレンエーテルグリコール257.3g、ヘキサメチレンジイソシアネート10.3gの混合液に、反応触媒である1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン0.05gを加え、窒素雰囲気下、80℃で4時間反応させ、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基に起因する吸収がないことを確認した。次いで、このウレタンポリオールに2, 4-トリレンジイソシアネート277.5gを窒素雰囲気下80℃で6時間反応させた後、反応容器内を乾燥空気で置換し、2-ヒドロキシエチルアクリレート358.9g、重合禁止剤2, 6-ジ-*tert*-ブチルヒドロキシトルエン0.3gを加え、70℃で3時間反応させた。次いで、反応触媒1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン0.05gを仕込み、さらに3時間反応させ、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基に起因する吸収がないことを確認し、オリゴマーFを得た。

【0070】[合成例7] 反応容器にトリシクロデカンジメタノールジアクリレート(三菱油化社製、「ユビマーUV SA1002」)720g、イソホロンジイソシアネート1144g、ジブチル錫ジラウレート4g、フエノチアジン0.4g、および2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール1gを仕込んだ。反応容器を氷水で冷却しながら、これにヒドロキシエチルアクリレート863gを内温が20℃を超えないようにして、内液

を攪拌しながら添加した。添加終了後、内温を5~20℃に保持し、1時間攪拌を継続した後、トリシクロデカンジメタノール160gを内温が50℃を超えないようにして、内液を攪拌しながら添加した。添加終了後、内温を40~50℃に保持し1時間攪拌を継続した後、数平均分子量3000のポリテトラメチレンエーテルグリコール1835gを内温を40~50℃に保持して残留イソシアネートが0.1重量%以下になるまで攪拌を継続し、オリゴマーGを得た。尚、オリゴマーG中における脂環式ポリイソシアネートとヒドロキシエチルアクリレートとの反応物の割合は、26重量%であった。

【0071】[合成例8] 数平均分子量3000のポリテトラメチレンエーテルグリコール600.0g、数平均分子量3000のポリオキシプロピレンエーテルグリコール600.0g、ヘキサメチレンジイソシアネート33.6gの混合液を、窒素雰囲気下、80~90℃で3時間反応させ、次いで反応触媒スタナスオクトエート0.12gを仕込み、さらに4時間反応させ、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基に起因する吸収がないことを確認した。次いで、このウレタンポリオールに2, 4-トリレンジイソシアネート400.7g、イソホロンジイソシアネート66.7gを窒素雰囲気下70~80℃で3時間反応させた。次いで、この反応混合物を40℃まで冷却した後、反応容器内を乾燥空気で置換し、2-ヒドロキシエチルアクリレート591.6g、重合禁止剤2, 6-ジ-*tert*-ブチルヒドロキシトルエン0.5gを加え、徐々に昇温させ60~70℃で2時間反応させた。次いで、反応触媒スタナスオクトエート0.05gを仕込み、さらに4時間反応させ、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基に起因する吸収がないことを確認し、オリゴマーHを得た。尚、オリゴマーH中における脂環式ポリイソシアネートとヒドロキシエチルアクリレートとの反応物の割合は、8.2重量%であった。

(2) 紫外線硬化型樹脂の調製

【実施例及び比較例】合成例1~8で得られた「オリゴマーA」~「オリゴマーH」、アクリルモノマー(イソボルニルアクリレート、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルピロリドン、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート)、光重合開始剤[イルガキュアー1700:ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンキンド/2-ヒドロキシー-2-メチルフェニルプロパン-1-オン=25/75重量%混合物、チバ スペシャルティ ケミカルズ社製]を用い、表1に示す組成(重量部)の紫外線硬化型樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物を用い、次のようにして、ヤング率、伸び物性、低温結晶度を調べた。結果を表1に示す。

(3) 評価方法

1. サンプル調製

ガラス板上に前記紫外線硬化型樹脂組成物を約200 μ mの膜厚に塗布し、窒素雰囲気下、紫外線を照射量100mJ/cm²(波長350nm)で照射し、硬化フィルムを得た。

2. ヤング率

23℃、50%RHの雰囲気下で硬化フィルムを24時間以上放置した後、標線間距離25mm、引張強度1mm/分の条件で、2.5%引張弾性率(ヤング率)を測定した。

3. 引張強さおよび破断時の伸びの測定

23℃、50%RHの雰囲気下で硬化フィルムを24時間以上放置した後、標線間距離25mm、引張強度30mm/分の条件で測定した。

4. 低温結晶化試験

*樹脂組成物を褐色ガラス瓶に入れ、10℃、15℃で保存し、結晶析出の有無を肉眼で確認した。

【0072】

○: 結晶析出なし

×: 結晶析出あり

5. イエローインデックス(YI)値の測定

23℃、50%RHの雰囲気下で硬化フィルムを24時間以上放置した後、それぞれの硬化フィルムのYI値を色差計SZ-S80(日本電色工業(株)製)により測定した。次いで、これらの硬化フィルムを100℃で20日間放置後、それぞれの硬化フィルムのYI値を同装置により測定し、その差により Δ YI値を計算した。

【0073】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
オリゴマーA	70	—	—	—	—	—	—	—
オリゴマーB	—	70	—	—	—	—	—	—
オリゴマーC	—	—	70	—	—	—	—	—
オリゴマーD	—	—	—	70	—	—	—	—
オリゴマーE	—	—	—	—	70	—	—	—
オリゴマーF	—	—	—	—	—	70	—	—
オリゴマーG	—	—	—	—	—	—	80	—
オリゴマーH	—	—	—	—	—	—	—	70
イソシアレート	20	20	20	20	20	20	9	20
N-ヒドロキシ	10	10	10	10	10	10	—	—
N-ヒドロキシ	—	—	—	—	—	—	8	10
トリシロキシ	—	—	—	—	—	—	2.5	—
イソシアレート	3	3	3	3	3	3	3	3
25℃粘度(cps)	1900	2500	3400	2600	常温固体	4200	7000	4000
ヤング率(kgf/mm ²)	92	52	68	64	55	65	65	99
伸び率(%)	63	55	53	74	20	40	65	30
結晶性(10℃)								
5日	○	○	○	○	×	○	○	×
10日	○	○	○	×	×	×	○	×
30日	○	○	○	×	×	×	×	×
結晶性(15℃)								
5日	○	○	○	○	×	○	○	○
10日	○	○	○	○	×	×	○	×
30日	○	○	○	×	×	×	×	×
Δ YI								
100℃×20日	25.2	24.3	20.5	41.5	38.2	40.8	28.1	42.0

フロントページの続き

(72)発明者 山崎 久弥

大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武
田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

Fターム(参考) 2H050 BB07W BB14W BB17W BB33W
4G060 AA03 AC02 AC15 CB01 CB08
CB09 CB22
4J038 FA112 FA281 KA04